

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

06.02.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 5月 2日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-130792

[ST.10/C]:

[JP2002-130792]

出 願 人
Applicant(s):

新日本製鐵株式会社

REC'D 04 APR 2003

WIPO

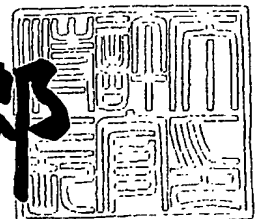
PCT

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月18日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3018043

【書類名】 特許願

【整理番号】 A200789

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 2/06
C22C 18/04

【発明者】

【住所又は居所】 君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内

【氏名】 本田 和彦

【発明者】

【住所又は居所】 君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内

【氏名】 山田 亘

【発明者】

【住所又は居所】 君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内

【氏名】 末宗 義広

【発明者】

【住所又は居所】 君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内

【氏名】 畑中 英利

【発明者】

【住所又は居所】 富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内

【氏名】 田中 幸基

【特許出願人】

【識別番号】 000006655

【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105441

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 久喬

【選任した代理人】

【識別番号】 100107892

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 俊太

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 041553

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003043

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 表面平滑性に優れる高耐食性溶融めっき鋼材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Al 4 質量%以上からなり、かつ、 Al 相の中に Al 系金属間化合物を含有するめっき層を表面に有することを特徴とする表面平滑性に優れる高耐食性溶融めっき鋼材。

【請求項 2】 Al 4 質量%以上からなり、かつ、 Al 相の横に Al 系金属間化合物を含有するめっき層を表面に有することを特徴とする表面平滑性に優れる高耐食性溶融めっき鋼材。

【請求項 3】 請求項 1 または請求項 2 のいずれかに記載の金属間化合物の格子定数の少なくとも 1 つが、 $3 \sim 5 \text{ \AA}$ であることを特徴とする表面平滑性に優れる高耐食性溶融めっき鋼材。

【請求項 4】 請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の金属間化合物が、 $Ni-Al$ 系金属間化合物であることを特徴とする表面平滑性に優れる高耐食性溶融めっき鋼材。

【請求項 5】 請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の金属間化合物が、 $Ti-Al$ 系金属間化合物であることを特徴とする表面平滑性に優れる高耐食性溶融めっき鋼材。

【請求項 6】 請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の金属間化合物が、 $Zr-Al$ 系金属間化合物であることを特徴とする表面平滑性に優れる高耐食性溶融めっき鋼材。

【請求項 7】 請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の金属間化合物が、 $Sr-Al$ 系金属間化合物であることを特徴とする表面平滑性に優れる高耐食性溶融めっき鋼材。

【請求項 8】 請求項 4 に記載の $Ni-Al$ 系金属間化合物が、 $NiAl_3$ であることを特徴とする表面平滑性に優れる高耐食性溶融めっき鋼材。

【請求項 9】 請求項 5 に記載の $Ti-Al$ 系金属間化合物が、 $TiAl_3$ であることを特徴とする表面平滑性に優れる高耐食性溶融めっき鋼材。

【請求項 10】 請求項 5 に記載の $Ti-Al$ 系金属間化合物が、 $Ti(A$

$1_{1-X}Si_X)_3$ であることを特徴とする表面平滑性に優れる高耐食性溶融めっき鋼材。

【請求項 1 1】 請求項 6 に記載の $Zr-Al$ 系金属間化合物が、 $ZrAl_3$ であることを特徴とする表面平滑性に優れる高耐食性溶融めっき鋼材。

【請求項 1 2】 請求項 7 に記載の $Sr-Al$ 系金属間化合物が、 $SrAl_4$ であることを特徴とする表面平滑性に優れる高耐食性溶融めっき鋼材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、めっき鋼板に係わり、更に詳しくは優れた表面平滑性を有し、種々の用途、例えば家電用や自動車用、建材用鋼板として適用できるめっき鋼材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

耐食性の良好なめっき鋼材として最も使用されるものに亜鉛系めっき鋼板、アルミニウム系めっき鋼板がある。これらのめっき鋼板は自動車、家電、建材分野など種々の製造業において使用されている。また、それ以外にも、めっき鋼線やどぶづけめっきなど種々の分野でめっき鋼材が使用されている。

【0003】

特に Al を添加しためっきは耐食性が高いため近年使用量が増加している。上記亜鉛系めっき鋼板の耐食性を向上させることを目的として特開平 5-125515 号公報においては、溶融 $Zn-Al$ めっき鋼板に Ti を添加することにより耐経時黒変性が優れることが開示されている。

【0004】

また、特開 2001-295015 号公報においては、溶融 $Zn-Al-Mg$ めっき鋼板に Ti 、 B 、 Si を添加することにより表面外観が良好になることが開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記及びその他これまで開示されためっき鋼板では、表面平滑性が十分に確保されていない。

【0006】

Zn-Alの二元系合金は6質量%Al-94質量%Znに共晶点を持ち、それよりAl濃度が高い場合、初晶としてAl相が晶出する。

【0007】

また、Zn-Mg-Alの三元系合金は3質量%Mg-4質量%Al-93質量%Znに三元共晶点を持ち、それよりAl濃度が高い場合、初晶としてAl相が晶出する。

【0008】

また、Al-Siの二元系合金は87.4質量%Al-12.6質量%Siに共晶点を持ち、それよりAl濃度が高い場合、初晶としてAl相が晶出する。

【0009】

溶融めっき時のめっき凝固速度が十分に確保されている場合、Al相が大きく成長しないうちにめっきが凝固するため表面平滑性は問題とならないが、めっき凝固速度が小さい場合、これらAl相が先に大きく成長することによってめっき表面に凸凹が形成され、表面平滑性が劣化するという問題点を有している。

【0010】

しかし、前記特開平5-125515号公報に開示される技術では、表面平滑性が劣化するという問題は考慮されていない。

【0011】

また、前記特開2001-295015号公報に開示される技術では、表面外観を劣化させる $Zn_{11}Mg_2$ 相の生成・成長を抑制する目的としてTiとBを添加しているが、表面平滑性が劣化するという問題は考慮されておらず、金属間化合物についても言及されていない。

【0012】

そこで、本発明は、上記問題点に鑑みなされたものであり、4質量%を超えるような高Al濃度の場合でも十分な表面平滑性が優れためっき鋼材を提供することを目的としている。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、表面平滑性が優れためっき鋼板の開発について鋭意研究を重ねた結果、Al4質量%以上からなり、かつ、Al相の中または横にAl系金属間化合物を含有するめっき層を表面に有することにより表面平滑性が向上させることができるという新たな知見を見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0014】

すなわち、本発明の趣旨とするところは、以下のとおりである。

【0015】

(1) Al4質量%以上からなり、かつ、Al相の中にAl系金属間化合物を含有するめっき層を表面に有することを特徴とする表面平滑性に優れる高耐食性溶融めっき鋼材。

【0016】

(2) Al4質量%以上からなり、かつ、Al相の横にAl系金属間化合物を含有するめっき層を表面に有することを特徴とする表面平滑性に優れる高耐食性溶融めっき鋼材。

【0017】

(3) 前記(1)または(2)のいずれかに記載の金属間化合物の格子定数の少なくとも1つが、3～5Åであることを特徴とする表面平滑性に優れる高耐食性溶融めっき鋼材。

【0018】

(4) 前記(1)乃至(3)のいずれかに記載の金属間化合物が、Ni-Al系金属間化合物であることを特徴とする表面平滑性に優れる高耐食性溶融めっき鋼材。

【0019】

(5) 前記(1)乃至(3)のいずれかに記載の金属間化合物が、Ti-Al系金属間化合物であることを特徴とする表面平滑性に優れる高耐食性溶融めっき鋼材。

【0020】

(6) 前記(1)乃至(3)のいずれかに記載の金属間化合物が、Zr-Al系金属間化合物であることを特徴とする表面平滑性に優れる高耐食性溶融めっき鋼材。

【0021】

(7) 前記(1)乃至(3)のいずれかに記載の金属間化合物が、Sr-Al系金属間化合物であることを特徴とする表面平滑性に優れる高耐食性溶融めっき鋼材。

【0022】

(8) 前記(4)に記載のNi-Al系金属間化合物が、NiAl₃であることを特徴とする表面平滑性に優れる高耐食性溶融めっき鋼材。

【0023】

(9) 前記(5)に記載のTi-Al系金属間化合物が、TiAl₃であることを特徴とする表面平滑性に優れる高耐食性溶融めっき鋼材。

【0024】

(10) 前記(5)に記載のTi-Al系金属間化合物が、Ti(Al_{1-X}Si_X)₃であることを特徴とする表面平滑性に優れる高耐食性溶融めっき鋼材。

【0025】

(11) 前記(6)に記載のZr-Al系金属間化合物が、ZrAl₃であることを特徴とする表面平滑性に優れる高耐食性溶融めっき鋼材。

【0026】

(12) 前記(7)に記載のSr-Al系金属間化合物が、SrAl₄であることを特徴とする表面平滑性に優れる高耐食性溶融めっき鋼材。

【0027】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

【0028】

本発明の溶融めっき鋼材は、Al 4質量%以上からなり、かつ、Al相の中にAl系金属間化合物を含有するめっき層を表面に有することを特徴とするめっき鋼材、及び、Al 4質量%以上からなり、かつ、Al相の横にAl系金属間化合物

物を含有するめっき層を表面に有することを特徴とするめっき鋼材である。

【0029】

本発明において、溶融めっきとは溶融Zn浴にAlを添加し、更に必要に応じてSi、Mgの一種または二種を添加したもの、または、溶融Al浴に、Siを添加し、更に必要に応じてZn、Mgの一種または二種を添加したものである。

【0030】

めっき浴中には、これ以外にFe、Sb、Pb、Sn、及び不可避免の不純物を単独あるいは複合で0.5質量%以内含有しても良い。また、Ca、Be、Cu、Co、Mn、P、B、Bi、3族元素を合計で0.5質量%以下含有しても本発明の効果を損なわず、その量によっては更に耐食性が改善される等好ましい場合もある。

【0031】

本発明において、Alの含有量を4質量%以上に限定した理由は、4質量%未満のAl量では耐食性を向上させる効果が十分でないためである。また、4質量%未満では初晶としてAl相が晶出しないため、平滑性が低下するという問題は起こらない。

【0032】

本発明において、Al相とはめっき層中に明瞭な境界をもって島状またはデンドライト状に見える相であり、これは例えばAl-Znの二元系平衡状態図における高温での「Al相」（Znを固溶するAl固溶体）に相当するものである。この高温でのAl相はめっき浴のAl濃度に応じて固溶するZn量が相違する。この高温でのAl相は常温では通常は微細なAl相と微細なZn相に分離するが、常温で見られる島状の形状は高温でのAl相の形骸を留めたものであると見て良い。この高温でのAl相（Al初晶と呼ばれる）に由来しかつ形状的にはAl相の形骸を留めている相を本明細書ではAl相と呼ぶ。

【0033】

Al相は、Al-Siの二元系、Al-Zn-Siの三元系、Al-Zn-Mgの三元系、Al-Mg-Siの三元系、Al-Zn-Mg-Siの四元系において、めっき浴の合金濃度に応じて固溶する元素量が相違し、常温での相形態も相

違ってくるが、いずれの場合においても A 1 初晶に由来する形骸を留めており、顕微鏡観察において明瞭に区別できるため、本明細書ではこれを A 1 相と呼ぶ。

【 0 0 3 4 】

ここで表面平滑性の悪いめっきとは、めっき表面に数十 μm ～ 数 mm 間隔の凸凹が形成された状態を示し、目視でも十分確認できる。断面を光学顕微鏡で確認するとめっきが厚い部分と薄い部分に分かれており、極端な場合、薄い部分が厚い部分の半分以下となることもある。この平滑性は波長領域 5 0 μm 以上の粗度を測定することにより評価できる。

【 0 0 3 5 】

本発明において、めっき中の A 1 系金属間化合物の含有形態を A 1 相の中または A 1 相の横に限定した理由は、それ以外の位置に存在する金属間化合物では、表面平滑性を向上させることができないためである。

【 0 0 3 6 】

A 1 相の中または A 1 相の横に存在する A 1 系金属間化合物が表面平滑性を向上させる理由は、A 1 系金属間化合物が A 1 相の晶出核となる接種効果により、低冷却速度でも多数の A 1 相が晶出し、めっきの凝固が均一化されるためであると考えられる。

【 0 0 3 7 】

本発明者等が多数のめっき中の A 1 相を調査した結果、大部分の A 1 相の中または横から大きさ数 μm の金属間化合物が観察された。A 1 相中に存在する金属間化合物の一例を図 1 に示す。図 1 の上段の図 1 (a) は、本発明におけるめっき鋼材のめっき層の顕微鏡写真（倍率 3 5 0 0 倍）であり、該写真中の各組織の分布状態を図示したものが下段の図 1 (b) である。この図からも判るように、本発明におけるめっき鋼材のめっき層の顕微鏡写真によって明確に各組織を特定することができる。

【 0 0 3 8 】

本発明において金属間化合物の大きさは特に限定しないが、発明者らが観察したものは、大きさ 1 0 μm 以下であった。また、A 1 相中の金属間化合物の存在割合も特に限定しないが、過半数を超える A 1 相に存在することが望ましい。

【0039】

特に、Alの格子定数4.05Åに近い格子定数を持つ金属間化合物は接種効果が得られ易いため、金属間化合物の格子定数は少なくとも1つが3～5Åであることが望ましい。

【0040】

上記のような性質を持つAl系金属間化合物としては、 NiAl_3 、 TiAl_3 、 $\text{Ti}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3$ 、 ZrAl_3 、 SrAl_4 が挙げられる。

【0041】

金属間化合物の添加方法については特に限定するところはなく、金属間化合物の微粉末を浴中に混濁させる方法や、金属間化合物を浴に溶解させる方法等が適用できる。

【0042】

本発明の下地鋼材としては、鋼板のみならず、線材、形鋼、条鋼、鋼管など種々の鋼材が使用できる。鋼板としては、熱延鋼板、冷延鋼板共に使用でき、鋼種もAlキルド鋼、Ti、Nb等を添加した極低炭素鋼板、及びこれらにP、Si、Mn等の強化元素を添加した高強度鋼、ステンレス鋼等種々のものが適用できる。本発明品の製造方法については、特に限定することなく鋼板の連続めっき、鋼材や線材のどぶづけめっき法など種々の方法が適用できる。下層としてNiプレめっきを施す場合も通常行われているプレめっき方法を適用すれば良い。本発明では、冷却速度が小さい場合でも表面平滑性が良好なめっきが得られるため、大きな冷却速度が取りにくいドブ漬めっきや、板厚の厚い材料への溶融めっきにおいてその効果が顕著となる。

【0043】

めっきの付着量については特に制約は設けないが、耐食性の観点から 10 g/m^2 以上、加工性の観点から 350 g/m^2 以下であることが望ましい。

【0044】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0045】

(実施例 1)

まず、厚さ 2.0 mm の冷延鋼板を準備し、これに 400~700℃ で浴中の添加元素量を変化させためっき浴で 3 秒溶融めっきを行い、N₂ワイピングでめっき付着量を 140 g/m² に調整し、冷却速度 10℃/s 以下で冷却した。得られためっき鋼板のめっき組成を表 1 に示す。

【0046】

平滑性は波長領域 50 μm 以上の粗度を測定し、2 μm 以下のものを合格とした。

【0047】

得られためっき鋼板は 10 度傾斜研磨を行い、SEM で金属間化合物を探し、EPMA による組成比から金属間化合物を決定した。評価は、A1 相の中または横から A1 系金属間化合物が確認されたものを合格とした。

【0048】

評価結果を表 1 に示す。番号 1、6、11、16、21、26、31 は A1 相中に金属間化合物を含有しないため平滑性が不合格となった。これら以外はいずれも良好な平滑性を示した。

【0049】

【表1】

番号	溶融Znめっき層組成(mass%)			金属間化合物	化合物の格子定数(Å)			Al相中の金属間化合物	粗度評価	備考
	Al	Mg	Si		a	b	c			
1	5			—				不合格	不合格	比較例
2	5			TiAl ₃	3.8537		8.5839	合格	合格	本発明例
3	5			NiAl ₃	6.598	7.352	4.802	合格	合格	"
4	5			ZrAl ₃	4.009		17.281	合格	合格	"
5	5			SrAl ₄	4.46		11.07	合格	合格	"
6	11	3		—				不合格	不合格	比較例
7	11	3		TiAl ₃	3.8537		8.5839	合格	合格	本発明例
8	11	3		NiAl ₃	6.598	7.352	4.802	合格	合格	"
9	11	3		ZrAl ₃	4.009		17.281	合格	合格	"
10	11	3		SrAl ₄	4.46		11.07	合格	合格	"
11	11	3	0.05	—				不合格	不合格	比較例
12	11	3	0.05	Ti(Al _{0.85} Si _{0.15}) ₃	3.78		8.538	合格	合格	本発明例
13	11	3	0.05	NiAl ₃	6.598	7.352	4.802	合格	合格	"
14	11	3	0.05	ZrAl ₃	4.009		17.281	合格	合格	"
15	11	3	0.05	SrAl ₄	4.46		11.07	合格	合格	"
16	55		1.5	—				不合格	不合格	比較例
17	55		1.5	Ti(Al _{0.85} Si _{0.15}) ₃	3.78		8.538	合格	合格	本発明例
18	55		1.5	NiAl ₃	6.598	7.352	4.802	合格	合格	"
19	55		1.5	ZrAl ₃	4.009		17.281	合格	合格	"
20	55		1.5	SrAl ₄	4.46		11.07	合格	合格	"
21	55	3	1.5	—				不合格	不合格	比較例
22	55	3	1.5	Ti(Al _{0.85} Si _{0.15}) ₃	3.78		8.538	合格	合格	本発明例
23	55	3	1.5	NiAl ₃	6.598	7.352	4.802	合格	合格	"
24	55	3	1.5	ZrAl ₃	4.009		17.281	合格	合格	"
25	55	3	1.5	SrAl ₄	4.46		11.07	合格	合格	"
26			10	—				不合格	不合格	比較例
27			10	Ti(Al _{0.85} Si _{0.15}) ₃	3.78		8.538	合格	合格	本発明例
28			10	NiAl ₃	6.598	7.352	4.802	合格	合格	"
29			10	ZrAl ₃	4.009		17.281	合格	合格	"
30			10	SrAl ₄	4.46		11.07	合格	合格	"
31		6	10	—				不合格	不合格	比較例
32		6	10	Ti(Al _{0.85} Si _{0.15}) ₃	3.78		8.538	合格	合格	本発明例
33		6	10	NiAl ₃	6.598	7.352	4.802	合格	合格	"
34		6	10	ZrAl ₃	4.009		17.281	合格	合格	"
35		6	10	SrAl ₄	4.46		11.07	合格	合格	"

【0050】

【発明の効果】

以上述べてきたように、本発明により、めっき凝固速度が小さい場合でも表面

に凸凹が形成されず表面平滑性が優れためっき鋼材を製造することが可能となり、工業上極めて優れた効果を奏することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

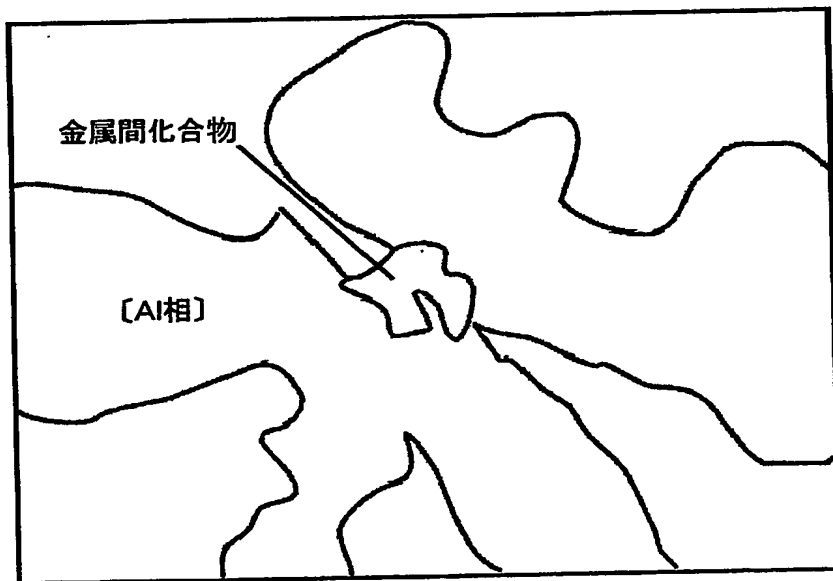
A 1 相中に存在する金属間化合物の一例を示す図で、(a) はめっき鋼材のめっき層の顕微鏡写真 (3 5 0 0 倍) で、(b) は写真中の各組織の分布状態で示した図である。

【書類名】 図面

【図1】



(a)



(b)

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Al4質量%以上からなるめっき鋼材において、冷却速度が小さい場合でも表面平滑性が優れためっき鋼材を提供することを目的としてなされたものである。

【解決手段】 Al4質量%以上からなり、かつ、Al相の中または横にAl系金属間化合物を含有するめっき層を鋼材表面に形成させる。この時、金属間化合物として、格子定数の少なくとも1つが、3～5ÅであるAl系金属間化合物を使用すると更に優れた表面平滑性を有するめっき鋼材となる。

Al系金属間化合物としては、Ni-Al、Ti-Al、Zr-Al、又はSr-Al系金属間化合物を用いることができる。

【選択図】 図1

特2002-130792

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-130792	
受付番号	50200645259	
書類名	特許願	
担当官	第五担当上席	0094
作成日	平成14年 5月 7日	

<認定情報・付加情報>
【提出日】

平成14年 5月 2日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006655]

- | | |
|----------|-------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月10日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都千代田区大手町2丁目6番3号 |
| 氏 名 | 新日本製鐵株式会社 |